سنتز و تعیین مشخصهٔ نانوذرات مغناطیسی مس فریت و کاربرد آن‌ها برای حذف رنگ قرمز واکنشی ۱۴۱ از محیط آبی*

مقاله پژوهشی

وحید مجاور[۱] علی احمدپور[۲] طاهره روحانی بسطامی[۳] وحید محمودی[۴]

چکیده

در این پژوهش، نانوذرات مغناطیسی مس فریت ($CuFe_2O_4$) با ساختار کریستالی اسپینل فریت (Spinel ferrite) به‌روش حلال گرمایی در محیط اتیلن گلیکول تهیه و برای حذف رنگ قرمز واکنشی (RR141) از محیط آبی به کمک فرایند جذب سطحی به کارگرفته شدند. مطالعه رفتار جذب سطحی RR141 در شرایط مختلف و با تغییر پارامترهای عملیاتی مانند pH محلول، مقدار نانوجاذب، زمان جذب، دمای محلول و غلظت اولیه آلاینده آلی انجام شد. ایزوترم‌های جذب سطحی در محدودهٔ ppm ۱۰–۵۰ به‌دست آمدند و نتایج نشان دادند داده‌ها با ایزوترم لانگمویر مطابقت دارند. مطالعهٔ سینتیک جذب نشان داد که سینتیک جذب RR141 روی سطح نانوذرات مس فریت از مدل هو تبعیت می‌کند.

واژه‌های کلیدی نانوذرات مس فریت، خواص مغناطیسی، رنگ قرمز واکنشی ۱۴۱، فرایند حلال گرمایی، ایزوترم لانگمویر.

Synthesis and Characterization of $CuFe_2O_4$ Magnetic Nanoparticles and Their Application for Removal of Reactive Red 141 from Aqueous Solution

V. Mojaver A. Ahmadpour T. Rohani Bastami V. Mahmoodi

Abstract

In this research, spinel ferrite (CuFe2O4) magnetic nanoparticles were synthesized by the solvothermal approach in the polyol media and used for the adsorptive removal of Reactive Red 141 (RR 141) as a model of organic dye. Batch adsorption studies were carried out for various pH values, nanoadsorbent loadings, contact times, temperatures, and initial concentrations of the organic pollutant. The adsorption isotherms were in the range of 10–50 ppm and the results fitted well with Langmuir isotherm. The sorption kinetic studies well-defined to Ho's pseudo-second order model. This research suggests an effective low cost CuFe2O4 nanoadsorbent with a reasonably high efficiency for the removal of RR141 compound, which allows convenient recovery from aqueous media using a weak external magnetic field.

Key Words $CuFe_2O_4$ nanoparticles, Magnetic properties, Reactive Red 141 dye, Solvothermal process, Langmuir isotherm.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۸/۹/۷ و تاریخ پذیرش آن ۹۸/۱۱/۱۳ می‌باشد.

(۱) کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد ، ایران.

(۲) استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

(۳) نویسنده مسئول: دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران.

Email: t.rohani@qiet.ac.ir

(۴) استادیار، مجتمع عالی گناباد.

DOI: 10.22067/jmme.2021.58831.0

مقدمه

یکی از نگرانی‌های اصلی زیست‌محیطی، آلودگی منابع آبی ناشی از نفوذ مواد سمی به آب‌های سطحی و زیرزمینی است که منجر به کاهش کیفیت آب آشامیدنی می‌شود [1]. فعالیت واحدهای صنایع نساجی حجم زیادی از پساب شامل آلودگی‌های متنوع مانند رنگ‌ها، مواد فعال سطحی و... را وارد محیط زیست می‌کند [1]. استفادهٔ گسترده از رنگ‌های آلی منجر به ایجاد آلودگی عمده در آب‌های سطحی و زیرزمینی شده است. رنگ‌های واکنشی ترکیبات سمی هستند که باعث بروز بسیاری از مشکلات مانند حساسیت، سوزش، آماس پوست، جهش ژنتیکی و حتی سرطان در انسان می‌شوند [2-4]. بنابراین تصفیه آلودگی‌های رنگی در پساب قبل از تخلیهٔ آن به محیط زیست از اهمیت زیادی برخوردار است. به‌طورکلی، رنگ‌های واکنشی شامل عامل‌های رنگی آزو (N=N−−) یا فتالوسیانین (شامل مس، نیکل و دیگر فلزات) و حلقه‌های آروماتیک هستند که برای موجودات زنده سمی و جهش‌زا هستند. در بین رنگ‌های آزو، گزارش‌های کمی از حذف رنگ قرمز واکنشی ۱۴۱ از محیط‌های آبی وجود دارد [5-7]. هرچند ممکن است رنگ‌های واکنشی آزو در شرایط بی‌هوازی تجزیه شوند و محصولات سرطان‌زایی مانند آمین‌های چندحلقه‌ای ایجاد کنند. به این دلیل، برای حذف ترکیبات رنگی روش‌های متفاوتی شامل روش‌های فیزیکی [8]، شیمیایی [9]، بیولوژیکی [10-12] و فوتوکاتالیزوری [13, 14] توسعه یافته‌اند. در بین روش‌های تصفیه پساب، جذب سطحی به‌عنوان یکی از مؤثرترین روش‌ها در حذف ترکیبات رنگی مطرح شده است. در سال‌های اخیر، استفاده از جاذب‌های ارزان‌قیمتی مانند خاکستر [18]، زباله‌های صنعتی [19]، زغال سنگ [20]، خاک اره [21]، پوست درخت اوکالیپتوس [22]، تفاله نیشکر [23]، کیتوسان [24] و هیدروتالسیت [25] در حذف ترکیبات رنگی گسترش یافته است. امروزه نانوساختارهای فریت به‌دلیل دارابودن خاصیت سوپر پارامغناطیس، نسبت سطح به حجم بالا و اندازهٔ نانو برای اهداف متفاوتی مانند تصفیه آب استفاده شده‌اند. هرچند به‌دلیل اندازهٔ بسیار کوچک و قابلیت پراکندگی زیاد در محیط آبی، پس از فرایند جذب سطحی، جداکردن نانوذرات استفاده‌شده از فاز محلول به کمک روش‌های معمول مانند سانتریفیوژ و فیلتراسیون مشکل است. جداسازی مغناطیسی یکی از فناوری‌های تصفیه پساب است که می‌تواند منجر به جداسازی جاذب از محیط آبی با استفاده از یک جداکننده مغناطیسی شود [26-29]. مس فریت با فرمول شیمیایی CuFe2O4 دارای یک ساختار کریستالی اسپینل فریت است که در آن، محل‌های هشت‌وجهی با یون‌های Cu^{2+} اشغال‌شده و یون‌های Fe^{3+} بین محل‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی به‌طور یکسان توزیع شده‌اند [30-31].

در این پژوهش، نانوساختار مس فریت با استفاده از روش حلال گرمایی در محیط اتیلن گلیکول سنتز شده است. سپس از این نانوساختار برای حذف مولکول رنگ قرمز واکنشی ۱۴۱ از محیط آبی استفاده شده است. به‌علاوه، اثر پارامترهای عملیاتی متفاوتی مانند pH محلول، دمای محلول، میزان جاذب، زمان فرایند و غلظت اولیهٔ رنگ در محلول روی فرایند جذب سطحی بررسی شده است. درنهایت، نتایج این تحقیق نشان داد که نانوذرات $CuFe_2O_4$ تهیه‌شده به‌روش سادهٔ حلال گرمایی در محیط اتیلن گلیکول جاذب‌های مؤثری برای حذف ترکیب RR141 از محیط آبی است و به کمک اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی (استفاده از آهن‌ربا) امکان بازیابی و استفاده مجدد از آن‌ها وجود دارد.

مواد و روش‌ها

همهٔ مواد شیمیایی دارای خلوص آزمایشگاهی‌اند و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند. کلرید آهن (III) آبدار $FeCl_3.6H_2O$، استات سدیم CH_3COONa، اتیلن گلیکول و کلرید مس آبدار $CuCl_2.2H_2O$ از مرک تهیه و برای سنتز نانوذرات به‌کار گرفته شدند. رنگ قرمز واکنشی ۱۴۱ از Hina Shan Hay تهیه و به‌عنوان آلاینده آلی استفاده شد. اطلاعات مربوط به مولکول رنگ RR141 در جدول (۱) آورده شده‌اند.

در تمام مراحل پژوهش، از آب دیونیزه با مقاومت ویژهٔ ۱۸/۲ $m\Omega.cm^{-1}$ استفاده شد.

جدول ۱ خصوصیات شیمیایی رنگ قرمز واکنشی ۱۴۱

نام	λ_{max}	pK_a	فرمول شیمیایی
RR141	٥٤٠nm	<۱/۰*	$C_{52}H_{26}Cl_2N_{14}Na_8O_{26}S_8$

* pKa گروه های سدیم سولفونات مولکول های رنگ خیلی پایین است (کمتر از ۱). در نتیجه، انتظار می رود RR141 در pH بالاتر از ۱ به فرم آنیونی باشد (با گروه های $-SO_3^-$) [32].

نانوکریستال‌های مس فریت ($CuFe_2O_4$) به‌روش فرایند حلال گرمایی در محیط اتیلن گلیکول به‌دست آمدند. به‌طور خلاصه، ۵ میلی‌مول از کلرید آهن آبدار و ۲/۵میلی‌مول از کلرید مس آبدار در ٤۰ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول حل شدند. سپس تحت هم‌زدن شدید، ۳/٦ گرم استات سدیم به محلول قبلی اضافه شد و هم‌زدن به‌مدت ۳۰دقیقه ادامه یافت. دوغاب حاصل در یک اتوکلاو تفلون ریخته شد و به‌مدت ۱۲ساعت در دمای ۱۸۰ ^oC نگاه داشته شد. پس از خنک‌شدن در دمای اتاق، رسوب سیاه‌رنگ حاصل (نانوذرات مس فریت) به‌صورت مغناطیسی جمع‌آوری و چندین‌بار با آب دیونیزه شست‌وشو داده شد. رسوب به‌دست‌آمده به‌مدت ۱۲ساعت در دمای ٦۰ ^oC خشک شد.

برای ارزیابی ساختار کریستالی نانوذرات مس فریت، آنالیز پراش اشعهٔ ایکس (XRD) به کمک یک پراش‌سنج اشعهٔ ایکس (XRD, D8-Advanced bruker) در دمای اتاق با استفاده از تابش Cu Kα (λ=۰/۱٥٤۰٦ nm) انجام شد. طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) با استفاده از یک طیف‌سنج FTIR مدل Thermo Nicolet در محدودهٔ cm^{-1} ٤۰۰–۳۹۰۰ به‌دست آمد. مورفولوژی و ساختار نانوذرات مس فریت به کمک دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, LEO 912 AB) آنالیز شدند. خصوصیات مغناطیسی (منحنی M-H) نانوذرات مس فریت به کمک یک مغناطیس‌سنج نمونهٔ مرتعش (VSM, PPMS-9T) در دمای ۳۰۰ K تعیین شدند. طیف مرئی/فرابنفش (UV/Vis) نمونه‌ها و غلظت مولکول رنگ قرمز واکنشی ۱٤۱ به کمک یک طیف نورسنج UV/Vis (Analytic Jena, SPEKOL 1300) به‌دست آمدند و غلظت RR141 در نمونه‌ها به کمک قانون بیر–لامبرت و منحنی کالیبراسیون در λ=٥٤۰ nm تعیین شد.

جذب سطحی در فاز مایع

مطالعهٔ سنتیکی جذب سطحی رنگ قرمز واکنشی ۱٤۱ در یک سیستم ناپیوسته در دمای ۳۰ ^oC و pH اولیهٔ ۵ انجام شد. در این آزمایش‌ها، مقدار مشخصی از جاذب (مس فریت) درون یک بشر حاوی ۲۰۰ میلی‌لیتر از محلول آبی RR141 در غلظت‌های متفاوت و مشخص ریخته شد. ایزوترم‌های جذب سطحی برای ۰/۰۲۵ گرم از مس فریت در غلظت‌های اولیهٔ متفاوت از رنگ به‌دست آمدند (ppm ۱۰–٥۰). جذب آلاینده بر واحد گرم جاذب (q_e) به کمک معادلهٔ زیر به‌دست آمد [33]:

$$q_e = \frac{V\left(C_0 - C_e\right)}{M} \quad (۱)$$

که در آن، V حجم محلول، C_0 غلظت اولیه جذب‌شونده در محلول، C_e غلظت جذب‌شونده در فاز حالت تعادل و M جرم جاذب است.

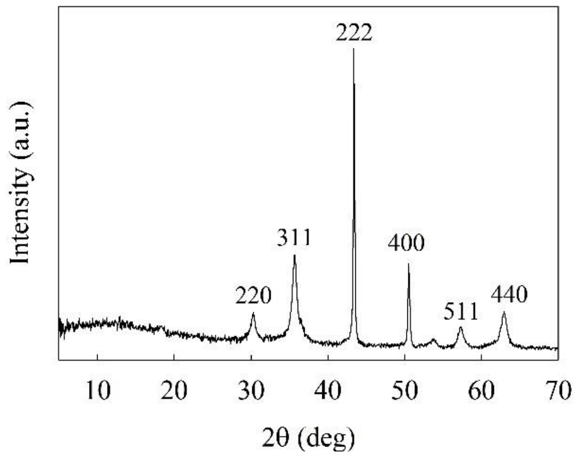
نتایج و بحث

تعیین مشخصهٔ نانوذرات مس فریت

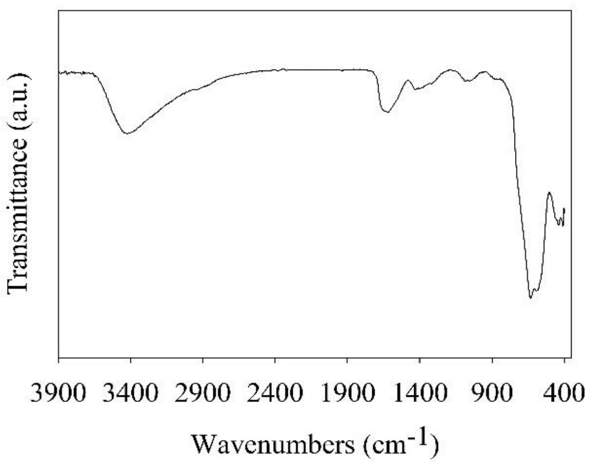
الگوی پراش اشعهٔ ایکس نانوذرات $CuFe_2O_4$ در شکل (۱) نشان داده شده است. پیک‌های XRD نشان‌دهنده فاز مکعبی مس فریت (ICDD-01-077-0010, space group Fd-3m, a=b=c=8.37 Å) هستند. پیک‌های پراش مربوط به مس فریت در مقادیر 2θ برابر با $۱۸/۳٤٤^o$، $۳۰/۱۷٦^o$، $۳٥/٥٤^o$، $٤۳/۲۰^o$، $٥۳/٥۹^o$، $٥۷/۱۳^o$، $٦۲/۷٤^o$، $۷٤/۲٤^o$ و $۷۹/۲۲^o$ به‌ترتیب متناظر با صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (٤۰۰)، (٤۲۲)، (٥۱۱)، (٤٤۰)، (٥۳۳) و (٤٤٤) بودند [34].

شکل (۲) طیف FTIR نانوذرات مس فریت را نشان

می‌دهد. باندهای جذب در طول موج در حدود ۴۰۰ cm^{-1} را می‌توان به ارتعاشات کششی کمپلکس‌های هشت‌وجهی ($Fe^{3+}–O^{2−}$) نسبت داد [35]. باندهای دیگر با شدت بالا که در ۶۳۲ و ۸۵۷ cm^{-1} مشاهده شدند، مربوط به حرکت کششی کمپلکس‌های چهاروجهی ($Cu^{2+}–O^{2−}$) هستند [34-35].



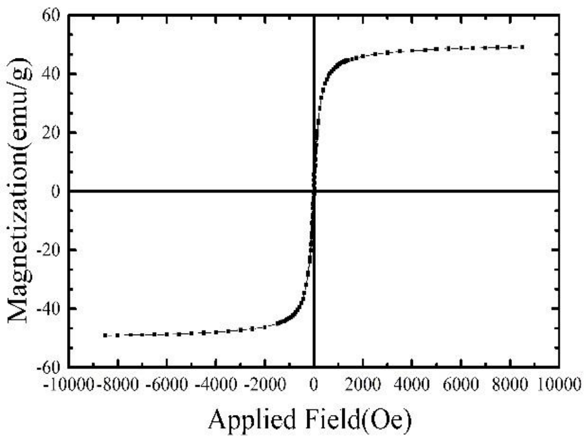
شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس برای نانوذرات $CuFe_2O_4$



شکل ۲ طیف FTIR نانوذرات مس فریت

پیک‌های مشاهده‌شده متناظر با باندهای واقع در ۶۰۰ و ۴۰۰ cm^{-1} با الگوی FTIR مس فریت تطابق دارند. به‌علاوه، پیک‌های مشاهده‌شده در حدود ۱۶۱۸ و ۳۴۱۸ cm^{-1} ناشی از حالت‌های کششی وخمشی مولکول‌های آب جذب‌شده روی سطح مس فریت هستند [36].

خصوصیات مغناطیسی نانوذرات مس فریت به کمک اندازه‌گیری حلقهٔ پسماند مغناطیسی آنالیز شدند. مقادیر میدان واگردانی (H_C)، مغناطیس اشباع (M_s) و مغناطیس باقی‌مانده (M_r) به‌ترتیب برابر با ۱۸ O_e، ۴۹/۱۶ و ۳/۵emu/g تعیین شدند.

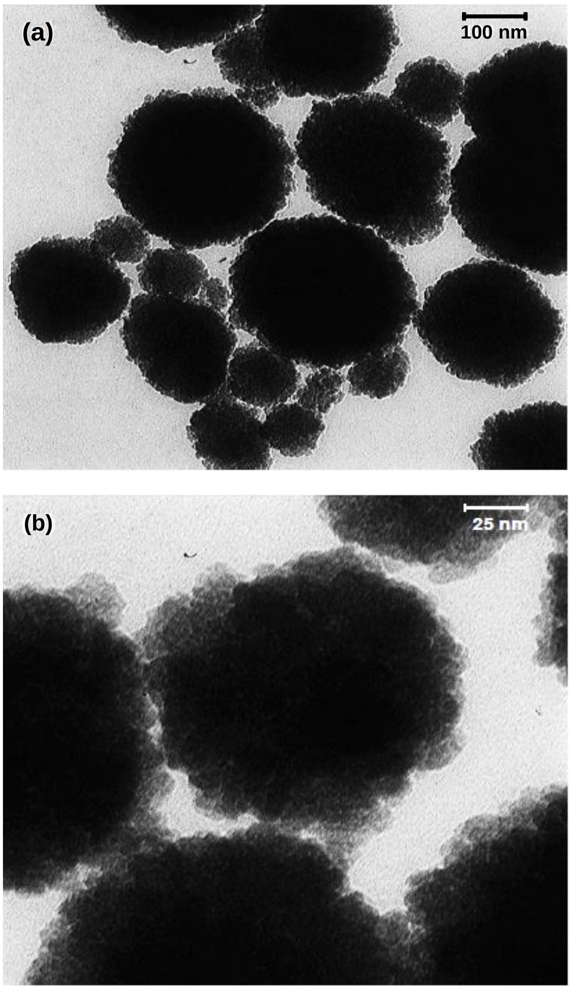


شکل ۳ نمودار حلقه پسماند مغناطیسی نانوذرات مس فریتپ

در شکل (۳) واضح است که نانوذرات مس فریت رفتار سوپرپارامغناطیسی از خود نشان می‌دهند که این امر دلیلی بر امکان جداسازی آسان آن‌ها از محیط فرایند به کمک اعمال میدان مغناطیسی خارجی است.

همان‌طور که در شکل (۴) نشان داده شده است، مورفولوژی و ساختار نانوذرات مس فریت به کمک آنالیز TEM ارزیابی شدند.

نشان داده شد که اندازه نانوذرات مس فریت در محیط واکنش از ۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر متغیر است. همچنین تصاویر TEM با بزرگ‌نمایی زیاد نشان‌دهنده مورفولوژی کروی نانوذرات مس فریت بودند.

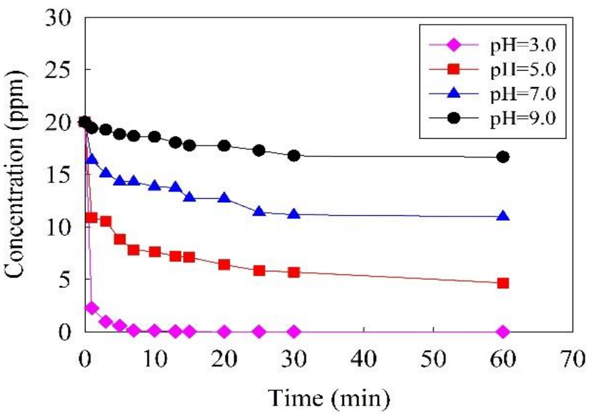


شکل ٤ تصاویر TEM نانوذرات $CuFe_2O_4$ (a) بزرگ نمایی پایین و (b) بزرگ نمایی بالا

مطالعات جذب سطحی

اثر pH اولیه

اثر مقدار pH اولیهٔ محلول رنگ روی رفتار جذب سطحی RR141 با نانوذرات مس فریت بررسی شد. تحقیقات نشان داده است که pH محلول یکی از پارامترهای مهم و تأثیرگذار روی ظرفیت جذب رنگ‌های آلی است [37]. برای اندازه‌گیری اثر pH روی جذب RR141 در مدت ٦۰ دقیقه، چندین آزمایش در دمای ۳۰°C در محدوده pH ۳ تا ۹ با استفاده از g ۰/۰۵ مس فریت با ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول جذب‌شونده (غلظت ۲۰ppm) انجام شد. همان‌طور که قبلا اشاره شد، انتظار می‌رود در مقادیر pH بالاتر از ۱/۰، RR141 به فرم آنیونی باشد. از این رو، در مقادیر pH در محدودهٔ ۳ تا ۹، مولکول‌های RR141 به آنیون‌های RR141 یونیزه تبدیل می‌شوند. هنگامی که pH محلول پایین‌تر از pH نقطهٔ بار صفر (pH_{pzc}) مس فریت باشد، سطح ذره دارای بار مثبت بوده و هنگامی که pH بالاتر از pH_{pzc} مس فریت باشد، سطح ذره در محلول بار منفی خواهد داشت [37]. در تحقیقات قبلی نشان داده شده است که مقدار pH_{pzc} برای نانوذره مس فریت برابر با ٥/٤ است [37]. همان‌طور که در شکل (٥) نشان داده شده است، حذف کامل RR141 از محیط اسیدی (pH=۳) فقط پس از ۱۰ دقیقه مشاهده شد. در این شرایط سطح مس فریت دارای بار مثبت است و مولکول RR141 به فرم آنیونی خود خواهد بود. بنابراین، نیروی جاذبهٔ الکترواستاتیکی بین RR141 و سطح مس فریت به افزایش بازده جذب سطحی و حذف کامل در شرایط اسیدی منجر می‌شود. اما در شرایط قلیایی ($pH>pH_{pzc}$)، نیروی دافعه میان گروه‌های سولفونیک RR141 و سطح مس فریت با بار منفی به دافعهٔ الکترواستاتیک و کاهش بازده جذب سطحی منجر می‌شود.

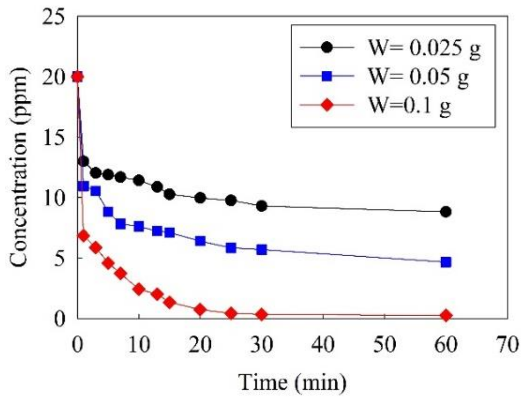


شکل ٥ اثر pH اولیه محلول برروی جذب سطحی RR141 توسط سطح نانوذرات مس فریت

اثر زمان تماس و مقدار جاذب

شکل (٦) نشان‌دهنده اثر زمان فرایند روی بازده حذف RR141 برای سه مقدار جاذب مس فریت (۰/۰۲٥، ۰/۰٥ و g ۱/۰) در بازهٔ زمانی ۱ تا ٦۰ دقیقه با استفاده از ۲۰۰میلی‌لیتر محلول رنگ (ppm ۲۰) در pH طبیعی محلول رنگ (pH محلول رنگ بدون اضافه‌کردن اسید یا باز، pH=٥/۰) و دمای

اتاق (T=۳۰ ºC) است. همان‌طور که در شکل (۶) نشان داده شده است، پس از ۲۰ دقیقه، مقادیر بازده حذف رنگ برابر با ۵۰/۱۹، ۶۸ و ۹۶/۳۵ درصد به‌ترتیب برای مقادیر ۰/۰۲۵، ۰/۰۵ و ۰/۱ g از نانوذرات مس فریت به‌دست آمد.



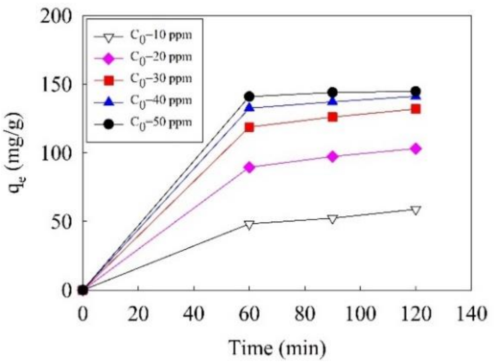
شکل ۶ اثر زمان تماس و مقدار جاذب برروی حذف مولکول RR141 با استفاده از نانوجاذب مس فریت

نتایج نشان دادند که سرعت جذب سطحی RR141 روی مس فریت در لحظات اولیهٔ فرایند جذب بسیار سریع است. رشد سریع بازده حذف در مراحل اولیهٔ جذب نشان می‌دهد که تعداد زیادی از محل‌های جذب سطحی روی سطح جاذب وجود دارند که با گذشت زمان به‌سرعت با مولکول‌های RR141 اشغال می‌شوند.

اثر غلظت اولیهٔ محلول رنگ

شکل (۷) نشان‌دهنده ظرفیت جذب تعادلی RR141 در غلظت های اولیهٔ متفاوت محلول رنگ (۱۰–۵۰ ppm) در زمان ۱۲۰ دقیقه با استفاده از ۰/۰۲۵ g از جاذب در pH خنثی محلول رنگ و دمای اتاق است.

نتایج نشان دادند که با افزایش غلظت اولیهٔ محلول رنگ، ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد. بیشترین ظرفیت جذب سطحی مشاهده‌شده در حدود mg RR141/g $CuFe_2O_4$ ۱۴۴/۸ بود. این امر می‌تواند ناشی از وجود تعداد زیاد نقاط فعال سطحی روی سطح جاذب مس فریت و افزایش تعداد مولکول‌های رنگ با افزایش غلظت باشد. به‌عبارت دیگر، با افزایش غلظت محلول رنگ تا ۵۰ ppm، به‌دلیل افزایش تعداد مولکول‌های رنگ در محلول، احتمال اشغال نقاط فعال سطحی با مولکول‌های رنگ بالاتر رفته و بازده جذب سطحی افزایش می‌یابد.



شکل ۷ اثر غلظت اولیه محلول رنگ برروی ظرفیت جذب تعادلی RR141 برروی سطح نانوذرات $CuFe_2O_4$

مدل ایزوترم جذب سطحی

ایزوترم جذب سطحی مطالعهٔ غلظت بین مقادیر مولکول جذب‌شده روی سطح جاذب و دماست. در این مطالعه، مدل‌های شناخته‌شده ایزوترم جذب سطحی لانگمویر و فروندلیچ برای بررسی جذب سطحی RR141 روی نانوجاذب مس فریت استفاده شدند. شکل خطی ایزوترم لانگمویر از معادلهٔ زیر به‌دست آمد [33]:

$$\frac{C_e}{q_e}=\frac{۱}{q_m K_L}+\left(\frac{۱}{q_m}C_e\right) \qquad (۲)$$

که در آن، C_e (mg/L) غلظت تعادلی جذب‌شونده، q_e (mg/g) مقدار جذب به‌ازای واحد جرم جاذب و q_m (mg/g) و KL (L/mg) ثابت‌های لانگمویر هستند. فرم خطی ایزوترم فروندلیچ به‌شکل زیر است [33]:

$$\log q_e=\log K_f+\frac{1}{n}\log C_e \qquad (۳)$$

جدول ۲ پارامترهای ایزوترم مدل لانگمویر و فروندلیچ برای جذب سطحی RR141 برروی نانوذرات $CuFe_2O_4$

لانگمویر			فروندلیچ		
q_m(mg/g)	K_L(L/mg)	R^2	K_F(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	n	R^2
١٦٦/٦٦٧	۰/۲۲۳	۰/۹۹۸	٤٥/٥٥١	۲/۷۳٥	۰/۹۲۲

که در آن، K_f یک شـــاخص ظرفیت جذب بوده و $\frac{1}{n}$ شـــدت جذب ســـطحی اســـت. مقادیر n>۱/۰ نشـــان‌دهنده شرایط مطلوب جذب سطحی هستند [33]. داده‌های مربوط به ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ در جدول (۲) آورده شده‌اند.

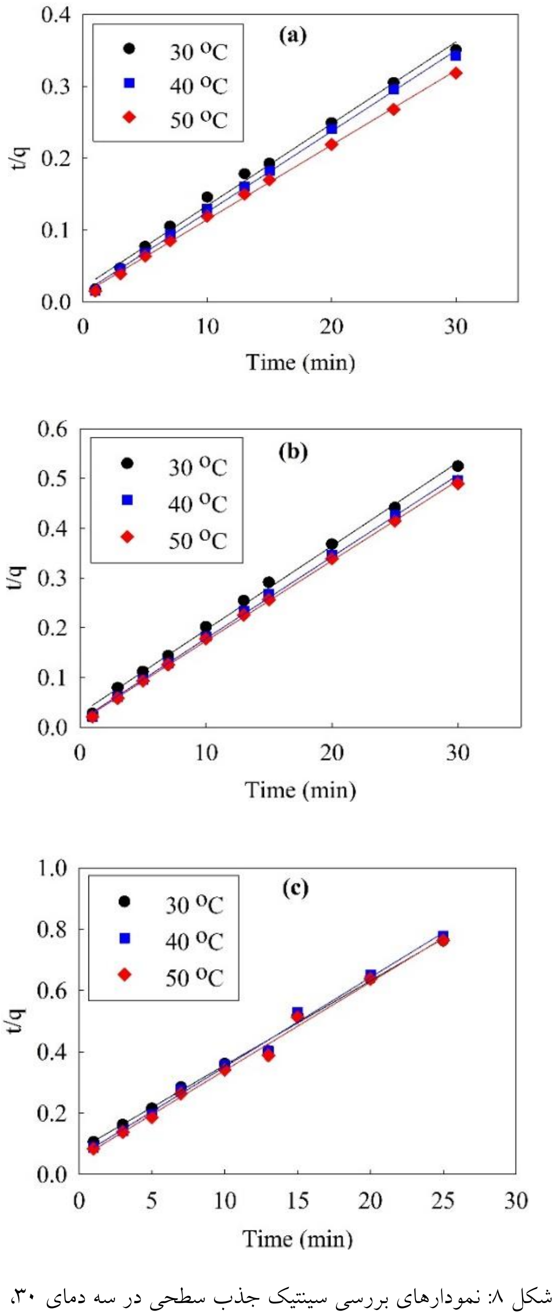
مدل سینتیکی جذب سطحی

آزمایش‌های مطالعهٔ سینتیکی با ۲۰۰ میلی‌لیتر از محلول رنگ با غلظت ۲۰ ppm در pH خنثای محلول (pH=٥) برای سه مقدار متفاوت از جاذب (۰/۰۲٥، ۰/۰٥ و g ۰/۱) در سه دمای ۳۰، ٤۰ و ٥۰ °C انجام شدند. برای آنالیز سینتیک جذب، داده‌های تجربی با مدل شبه درجهٔ اول لاگرگن و مدل شبه درجهٔ دوم هو [33] مقایسه شدند. نتایج نشان دادند که سینتیک جذب سطحی RR141 روی نانوذرات مس فریت از سینتیک شبه درجهٔ دوم هو که تطابق خوبی با داده‌های آزمایشگاهی از خود نشان داد، تبعیت می‌کند. این نشان می‌دهد که نرخ جذب سطحی تحت‌تأثیر دو عامل غلظت رنگ و محل‌های جذب سطحی روی نانوذرات است [39]. معادلهٔ مربوط به مدل هو به‌شکل زیر بیان می‌شود [33]:

$$\frac{t}{q_t}=\frac{۱}{k_۲ q_e^۲}+\frac{t}{q_e} \quad (٥)$$

که در آن، k_2 ثابت سرعت جذب است. شیب و عرض از مبدأ نمودار $\frac{t}{q_t}$ برحسب t (شکل ۸) برای تعیین ثابت درجهٔ دوم سرعت جذب سطحی به کار گرفته شد.

مقادیر k_2 ، ضرایب همبستگی (R^2) و داده‌های تجربی و پیش‌بینی‌شده q_e در جدول (۳) آورده شده‌اند.



شکل ۸: نمودارهای بررسی سینتیک جذب سطحی در سه دمای ۳۰، ٤۰ و ٥۰ °C برای سه مقدار متفاوت از جاذب: (a) ۰/۰۲٥، (b) ۰/۰٥ و (c) ۰/۱ گرم

جدول ۳ پارامترهای سینتیکی مدل شبه درجه دوم هو برای جذب سطحی مولکول RR141 برروی نانوذرات $CuFe_2O_4$

k_2 (g/(mg.min))	R^2	q_e (mg/g)		مقدار جاذب (g)	
		تجربی	پیش بینی شده		
٠/٠٠٦	٠/٩٩٧	٨٩/٤٤	٨٧/٧٢	٠/٠٢٥	T=٣٠ °C
٠/٠٠٧	٠/٩٩٨	٦١/٣٦	٦٢/٨٩٣	٠/٠٥	
٠/٠٢	٠/٩٩٩	٣٩/٥	٤٠/٤٨٦	٠/١	
٠/٠١	٠/٩٩٨	٩٥/٩٢	٨٩/٢٨٦	٠/٠٢٥	T=٤٠ °C
٠/٠٢	٠/٩٩٩	٦٥/٤٨	٦٠/٩٧٦	٠/٠٥	
٠/٠٤٣	٠/٩٩٩	٣٩/٥	٣٩/٠٦٣	٠/١	
٠/٠١	٠/٩٩٩	١١٣/٤٤	٩٦/١٥٤	٠/٠٢٥	T=٥٠ °C
٠/٠٢٢	٠/٩٩٩	٦٧/٢٨	٦٢/١١٢	٠/٠٥	
٠/٠٦٩	٠/٩٩٩	٣٩/٧٨	٣٩/٦٨٣	٠/١	

مکانسیم جذب سطحی

جذب سطحی یک فرایند چندمرحله‌ای است که شامل انتقال جذب‌شونده روی سطح خارجی جاذب (نفوذ فیلمی) و درون حفرات جاذب می‌شود و هم‌زمان جذب سطحی جذب‌شونده روی سطوح داخلی جاذب اتفاق می‌افتد [39]. ممکن است فرایندهای جذب سطحی با یکی یا تمام این مراحل کنترل شود. معادلهٔ نرخ نفوذ درون‌ذره‌ای به‌شکل زیر خواهد بود [39]:

$$q_t = k_i t^{0.5} + c \qquad (٦)$$

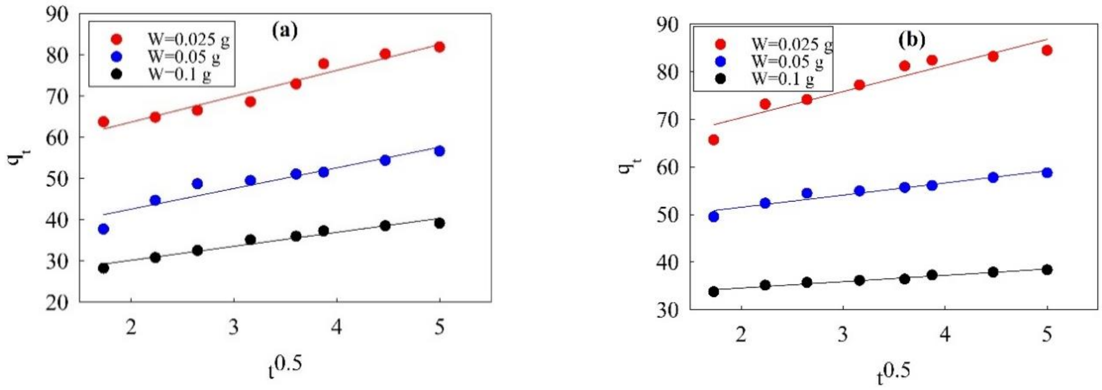
که در آن، k_i ثابت سرعت نفوذ درون‌ذره‌ای و c عرض از مبدأ است. مقدار k_i را می‌توان از رسم نمودار خطی q_t برحسب $t^{0.5}$ محاسبه کرد. مقدار c اطلاعاتی را درخصوص ضخامت لایهٔ مرزی می‌دهد، به‌گونه‌ای که مقدار عرض از مبدأ بالاتر نشان‌دهنده لایهٔ مرزی با ضخامت بیشتر است [39]. چندخطی‌بودن (Multilinearity) نمودار نشان می‌دهد که فرایند جذب سطحی تحت‌تأثیر حداقل دو مرحله است. تصور می‌شود که در ادامه یک انتقال جرم خارجی، یک مرحله جذب سطحی آرام با نفوذ درون‌ذره‌ای اتفاق می‌افتد. بر اساس شیب و عرض از مبدأ نمودارهایی که مقدار RR141 جذب‌شده در زمان t (q_t) را برحسب ریشهٔ دوم زمان نشان می‌دهند (شکل ۹)، مشخص شد که یک نفوذ سریع مرحله اول در فرایند جذب سطحی RR141 روی نانوذرات مس فریت است. این پدیده می‌تواند ناشی از نفوذ RR141 روی سطح خارجی جاذب باشد. در ادامه، نفوذ درون‌ذره‌ای مولکول‌های RR141 در جاذب اتفاق خواهد افتاد.

ثوابت سرعت نفوذ درون‌ذره‌ای به‌دست‌آمده از محاسبهٔ شیب بخش دوم نمودار q_t برحسب $t^{0.5}$ در جدول (٤) نشان داده شده است. باتوجه‌به اینکه بخش دوم منحنی از مبدأ عبور نمی‌کند، می‌توان فرض کرد که نفوذ درون‌ذره‌ای تنها مرحلهٔ کنترل‌کننده سرعت نبوده و نفوذ در لایهٔ مرزی هم می‌تواند فرایند جذب سطحی را کنترل کند [39]. همان‌طور که در شکل (٤) نشان داده شده است، برای نفوذ RR141 روی سطح مس فریت، نرخ نفوذ درون‌ذره‌ای بالاتر است.

برای مشخص‌شدن حالت نفوذ، مقدار عدد انتقال از طریق معادلهٔ زیر محاسبه شد [39]:

$$\log\frac{q_t}{q_e} = \log k_m + n \log t \qquad (٧)$$

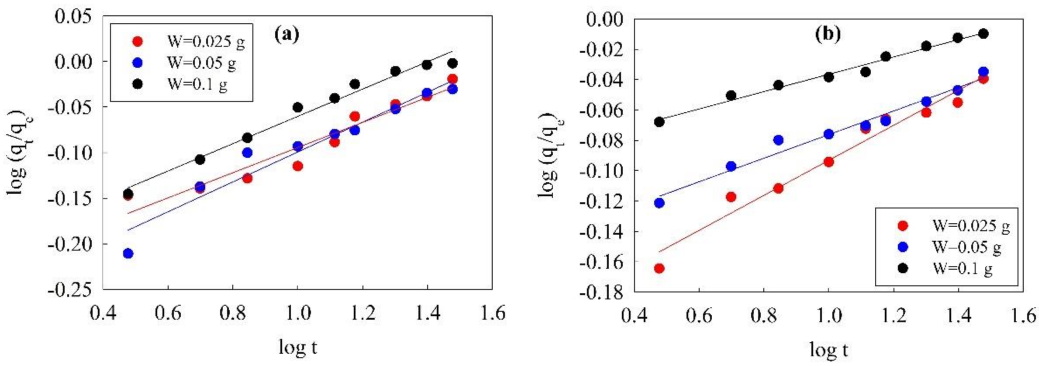
که در آن، k_m ضریب برهم کنش جاذب–جذب‌شونده و n عدد انتقال است. برای محاسبه n و k_m، نمودار $\log\frac{q_t}{q_e}$ برحسب $\log t$ رسم شد (شکل ١٠).



شکل ۹ نمودارهای مقدار RR141 جذب شده در زمان t (q_t) را برحسب ریشه دوم زمان در دماهای متفاوت (a) ۳۰ °C و (b) ٤۰ °C

جدول ٤ مقادیر ثوابت سرعت درون ذره ای (k_i و c) و پارامترهای حالت نفوذ در دماها (۳۰ و ٤۰ °C) و مقادیر متفاوت از جاذب (۰/۰۲۵، ۰/۰۵ و ۰/۱ g)

	مقدار جاذب (g)	ki (mg/(g.min$^{0.5}$))	c	R^2	k_m	n
T=۳۰ °C	۰/۰۲۵	٦/٤٥	٥۰/٤	۰/۹۸	۰/٥۹	۰/۱٤
	۰/۰٥	٤/۸۳	۳۲/۷٤	۰/۹۳	۰/٥٥	۰/۱٦
	۰/۱	۳/۱٤	۲۳/۹۲	۰/۹٥	۰/٦۲	۰/۱٥
T=٤۰ °C	۰/۰۲٥	٥/٤۹	٥۸/۹۹	۰/۹٥	۰/٦۲	۰/۱۲
	۰/۰٥	۲/۷۲	٤٥/۷۳	۰/۹۷	۰/۷	۰/۰۸
	۰/۱	۱/٥۳	۳۰/۹۹	۰/۹۲	۰/۸۱	۰/۰٦



شکل ۱۰ نمودارهای $\log \frac{q_t}{q_e}$ برحسب $\log t$ در دماهای متفاوت (a) ۳۰ °C و (b) ٤۰ °C

مقادیر به‌دست‌آمده برای n و k_m در جدول (٤) آورده شده‌اند. مقدار n نوع مکانیسم انتقال را تعیین می‌کند. مقدار n=۰/٥ نشان‌دهنده مکانیسم فیکین (Fickian) بوده و n=۱ مشخص‌کننده مکانیسم غیرفیکین است. ثابت km مربوط به ویژگی‌های جاذب و برهم‌کنش آن با مولکول‌های RR141 است. مقدار n کمتر از ۰/٥ (جدول ٤) نشان‌دهنده نفوذ فیکین همراه با برهم‌کنش سطحی مولکول‌های RR141 روی سطح جاذب است.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، نانوذرات مس فریت به‌روش حلال گرمایی در دمای ۱۸۰ ^oC در محیط اتیلن گلیکول سنتز شده و به کمک روش‌هایی مانند XRD، FTIR، TEM و VSM ارزیابی و تعیین مشخصه شدند. جذب سطحی مولکول RR141 روی سطح مس فریت با تغییر pH اولیه محلول تغییر کرد و بازده حذف در محیط اسیدی (pH=۳) پس از ۱۰ دقیقه تا ۱۰۰ درصد بهبود یافت. دو مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای نتایج تجربی بررسی شدند. نرخ جذب سطحی RR141 با مدل سینتیکی درجهٔ دوم مطابقت داشت که در آن، مرحلهٔ محدودکننده جذب شیمیایی بین جاذب و جذب‌شونده در نظر گرفته شد. نانوذرات مس فریت را می‌توان به‌سادگی و به کمک اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی از محلول بازیابی کرد. درنهایت، این مقاله یک جاذب مؤثر با هزینه کم معرفی می‌کند که بازده بالایی برای حذف RR141 از محیط آبی نشان می‌دهد. نانوجاذب‌های مس فریت به کمک یک آهنربای مغناطیسی با قدرت کم تحت‌تأثیر قرار می‌گیرند که امکان بازیابی نانوذرات را از محیط آبی فراهم می‌کند.

مراجع

1. Rajkumar, D., and Kim, J. G., "Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment", *Journal of hazardous materials,* Vol. 136, pp. 203-212, (2006).
2. Yahagi, T., Degawa, M., Seino, Y., Matsushima, T., Nagao, M., Sugimura, T., and Hashimoto, Y., "Mutagenicity of carcinogenic azo dyes and their derivatives", *Cancer Letters,* Vol. 1, pp. 91-96, (1975).
3. Capalash, N., and Sharma, P., "Biodegradation of textile azo-dyes byPhanerochaete chrysosporium", *World journal of microbiology and biotechnology,* Vol. 8, pp. 309-312, (1992).
4. Kara, S., Aydiner, C., Demirbas, E., Kobya, M. and Dizge, N., "Modeling the effects of adsorbent dose and particle size on the adsorption of reactive textile dyes by fly ash", *Desalination,* Vol. 212, pp. 282-293, (2007).
5. Foletto, E. L., Simões, J. M., Mazutti, M. A., Jahn, S. L., Muller, E. I., Pereira, L. S. F., and de Moraes Flores, E. M., "Application of Zn_2SnO_4 photocatalyst prepared by microwave-assisted hydrothermal route in the degradation of organic pollutant under sunlight", *Ceramics International,* Vol. 39, pp.4569-4574, (2013).
6. Kakarndee, S., and Nanan, S., "SDS capped and PVA capped ZnO nanostructures with high photocatalytic performance toward photodegradation of reactive red (RR141) azo dye", *Journal of environmental chemical engineering,* Vol. 6, pp. 74-94, (2018).
7. Juabrum, S., Chankhanittha, T., and Nanan, S, "Hydrothermally grown SDS-capped ZnO photocatalyst for degradation of RR141 azo dye", *Materials Letters,* Vol. 245, pp. 1-5, (2019).
8. Almeida, E., and Corso, C., "Decolorization and removal of toxicity of textile azo dyes using fungal biomass pelletized", *International Journal of Environmental Science and Technology,* Vol. 16, pp. 1319-1328, (2019).
9. Xu, X. R., and Li, X. Z., "Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion", *Separation and purification technology,* Vol. 72, pp. 105-111, (2010).
10. Mendes, C., Dilarri, G., Bidoia, E., Montagnolli, R., and Corso, C., "Biodegradation study of azo dye Direct

Orange 39 by Saccharomyces cerevisiae in a vertical bioreactor", *Exploring Microorganisms: Recent Advances in Applied Microbiology,* Brown alker press, Vol. 1, pp. 45-49, (2018).

11. Jin, X., Li, S., Long, N., and Zhang, R., "Improved biodegradation of synthetic Azo dye by anionic cross-linking of chloroperoxidase on ZnO/SiO_2 nanocomposite support", *Applied biochemistry and biotechnology,* Vol. 184, pp. 1009-1023, (2018).
12. Ajaz, M., Elahi, A., and Rehman, A. "Degradation of azo dye by bacterium, Alishewanella sp. CBL-2 isolated from industrial effluent and its potential use in decontamination of wastewater", *Journal of Water Reuse and Desalination,* Vol. 8, pp. 507-515, (2018).
13. Bouras, H. D., Isik, Z., Arikan, E. B., Bouras, N., Chergui, A., Yatmaz, H. C., and Dizge, N., "Photocatalytic oxidation of azo dye solutions by impregnation of ZnO on fungi", *Biochemical Engineering Journal,* Vol. 146, pp. 150-159, (2019).
14. Najafian, H., Manteghi, F., Beshkar, F., and Salavati-Niasari, M., "Enhanced photocatalytic activity of a novel $NiO/Bi_2O_3/Bi_3ClO_4$ nanocomposite for the degradation of azo dye pollutants under visible light irradiation", *Separation and Purification Technology,* Vol. 209, pp. 6-17, (2019).
15. Kafil, M., Nasab, S. B., Moazed, H., Jokiniemi, J., Lahde, A., and Bhatnagar, A., "Efficient removal of azo dyes from water with chitosan/carbon nanoflower as a novel nanocomposite synthesized by pyrolysis technique", *Desalination and Water Treatment,* Vol. 142, pp. 308-320, (2019).
16. Ahmad, A., and Hameed, B., "Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste", *Journal of hazardous materials,* Vol. 175, pp. 298-303, (2010).
17. Netpradit, S., Thiravetyan, P., and Towprayoon, S., "Application of 'waste'metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes", *Water Research,* Vol. 37, pp. 763-772, (2003).
18. Gupta, V., Mittal, A., Gajbe, V., and Mittal, J., "Removal and recovery of the hazardous azo dye acid orange 7 through adsorption over waste materials: bottom ash and de-oiled soya", *Industrial & engineering chemistry research,* Vol. 45, pp. 1446-1453, (2006).
19. Gupta, V., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S., and Nayak, A., "A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye-Acid Blue 113", *Journal of Hazardous Materials,* Vol. 186, pp. 891-901, (2011).
20. Zehra, T., Priyantha, N., Lim, L. B., and Iqbal, E., "Sorption characteristics of peat of Brunei Darussalam V: removal of Congo red dye from aqueous solution by peat", *Desalination and Water Treatment,* Vol. 54, pp. 2592-2600, (2015).
21. Shokoohi, R., Vatanpoor, V., Zarrabi, M., and Vatani, A., "Adsorption of Acid Red 18 (AR18) by activated carbon from poplar wood-A kinetic and equilibrium study", *Journal of Chemistry,* Vol. 7, pp. 65-72, (2010).
22. Dave, P. N., Kaur, S., and Khosla, E. "Removal of Eriochrome black-T by adsorption on to eucalyptus bark using green technology", *Indian Journal of Chemical Technology,* Vol. 18, pp. 53-60, (2011).

23. Abdullah, A. L., Salleh, M. M., Mazlina, M. S., Noor, M., Osman, M., Wagiran, R., and Sobri, S., "Azo dye removal by adsorption using waste biomass: sugarcane bagasse", *International Journal of engineering and technology,* Vol. 2, pp. 8-13, (2005).
24. Cheung, W., Szeto, Y., and McKay, G., "Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan", *Bioresource technology,* Vol. 98, pp. 2897-2904, (2007).
25. Nong, L., Xiao, C., and Jiang, W., "Azo dye removal from aqueous solution by organic-inorganic hybrid dodecanoic acid modified layered Mg-Al hydrotalcite", *Korean Journal of Chemical Engineering,* Vol. 28, pp. 933-938, (2011).
26. Cao, C., Xiao, L., Chen, C., Shi, X., Cao, Q., and Gao, L., "In situ preparation of magnetic Fe_3O_4/chitosan nanoparticles via a novel reduction–precipitation method and their application in adsorption of reactive azo dye", *Powder technology,* Vol. 260, pp. 90-97, (2014).
27. Zhu, H.Y., Jiang, R., Xiao, L., and Li, W., "A novel magnetically separable γ-Fe_2O_3/crosslinked chitosan adsorbent: preparation, characterization and adsorption application for removal of hazardous azo dye", *Journal of Hazardous Materials,* Vol. 179, pp. 251-257, (2010).
28. Zhang, Z., and Kong, J., "Novel magnetic Fe_3O_4@C nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution", *Journal of hazardous materials,* Vol. 193, pp. 325-329, (2011).
29. Yu, F., Chen, J., Chen, L., Huai, J., Gong, W., Yuan, Z., Ma, J., "Magnetic carbon nanotubes synthesis by Fenton's reagent method and their potential application for removal of azo dye from aqueous solution", *Journal of colloid and interface science,* Vol. 378, pp. 175-183, (2012).
30. Agouriane, E., Rabi, B., Essoumhi, A., Razouk, A., Sahlaoui, M., Costa, B., and Sajieddine, M., "Structural and magnetic properties of $CuFe_2O_4$ ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation", *Journal of Materials and Environmental Science,* Vol. 7, pp. 4116-4120, (2016).
31. Jiang, J., Goya, G., and Rechenberg, H. R., "Magnetic properties of nanostructured $CuFe_2O_4$", *Journal of Physics: Condensed Matter,* Vol. 11, pp. 4063, (1999).
32. Yaman, C., and Gündüz, G., "A parametric study on the decolorization and mineralization of CI Reactive Red 141 in water by heterogeneous Fenton-like oxidation over FeZSM-5 zeolite", *Journal of Environmental Health Science & Engineering,* Vol. 13, pp. 1-12, (2015).
33. Abolhasani, S., Ahmadpour, A., Bastami, T. R., and Yaqubzadeh, A., "Facile synthesis of mesoporous carbon aerogel for the removal of ibuprofen from aqueous solution by central composite experimental design (CCD)", *Journal of Molecular Liquids,* Vol. 281, pp. 261-268, (2019).
34. Zhu, Z., Li, X., Zhao, Q., Li, Y., Sun, C., and Cao, Y., "Photocatalytic performances and activities of Ag-doped $CuFe_2O_4$ nanoparticles", *Materials Research Bulletin,* Vol. 48, pp. 2927-2932, (2013).
35. Selvan, R. K., Augustin, C., Berchmans, L. J., and Saraswathi, R., "Combustion synthesis of $CuFe_2O_4$", *Materials Research Bulletin,* Vol. 38, pp. 41-54, (2003).

36. Zhao, J., Cheng, Y., Yan, X., Sun, D., Zhu, F., and Xue, Q., "Magnetic and electrochemical properties of $CuFe_2O_4$ hollow fibers fabricated by simple electrospinning and direct annealing", *CrystEngComm*, Vol. 14, pp. 5879-5885, (2012).
37. Vergis, B. R., Krishna, R. H., Kottam, N., Nagabhushana, B., Sharath, R., and Darukaprasad, B., "Removal of malachite green from aqueous solution by magnetic $CuFe_2O_4$ nano-adsorbent synthesized by one pot solution combustion method", *Journal of Nanostructure in Chemistry,* Vol. 8, pp. 1-12, (2018).
38. Krishna, R. H., and Swamy, A., "Physico-Chemical Key Parameters, Langmuir and Freundlich isotherm and Lagergren Rate Constant Studies on the removal of divalent nickel from the aqueous solutions onto powder of calcined brick", *International Journal of Engineering Research and Development*, Vol. 4, pp. 29-38, (2012).
39. Bastami, T. R., and Entezari, M. H., "Activated carbon from carrot dross combined with magnetite nanoparticles for the efficient removal of p-nitrophenol from aqueous solution", *Chemical engineering journal*, Vol. 210, pp. 510-519, (2012).